

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-033559
(43)Date of publication of application : 03.02.1995

(51)Int.Cl. C04B 41/87
C04B 41/89
C04B 41/90

(21)Application number : 05-181523 (71)Applicant : TOCALO CO LTD
(22)Date of filing : 22.07.1993 (72)Inventor : HARADA YOSHIO
MINAZU TATSUO
SUNATORI YOSHIFUMI

(54) MEMBER MADE OF CARBON EQUIPPED WITH FLAME-SPRAYED CERAMIC COATING FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a member made of carbon for heat treatment, capable of preventing carburization reaction to a material to be heat treated such as metal, having a long life of coating film by forming a ceramic coating film by flame spraying directly on the surface of a member made of carbon or graphite.

CONSTITUTION: This member made of carbon is obtained by subjecting flame spray method directly on the surface of a member made of carbon or graphite to form a ceramic coating film by the flame-spraying of nitride or carbide. The ceramic coating film by flame spraying has preferably 10-300 μ m film thickness. The ceramic coating film flame-sprayed preferably uses false granules obtained by granulating primary particles having 0.01-1 μ m particle size into secondary particles having 3-50 μ m particle size, as the material for the flame spraying.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3403459

[Date of registration] 28.02.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-33559

(43) 公開日 平成7年(1995)2月3日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 41/87	K			
	U			
41/89	K			
41/90	C			

審査請求 未請求 請求項の数4 ○ L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平5-181523	(71) 出願人	000109875 トーカイ株式会社 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号
(22) 出願日	平成5年(1993)7月22日	(72) 発明者	原田 良夫 兵庫県明石市大久保町高丘1丁目8番18号
		(72) 発明者	水津 竜夫 兵庫県神戸市東灘区本庄町2丁目5番8号-302
		(72) 発明者	漁 芳文 兵庫県明石市西明石西町2丁目9番60号
		(74) 代理人	弁理士 小川 順三 (外1名)

(64) 【発明の名称】 セラミック溶射皮膜を備えた炭素製部材

(57) 【要約】

【構成】 炭素もしくは黒鉛製部材の表面に、溶射法を適用して直接、窒化物もしくは炭化物のセラミック溶射皮膜を形成する。

【効果】 炭素もしくは黒鉛からなる熱処理用部材の長寿命化が可能であり、鉄、鉄-クロム合金、WC-Coなどの粉体加圧形成部材の熱処理工程における浸炭反応を長期にわたって防止できる。また炭素もしくは黒鉛からなる熱処理用部材にかかる経費の削減が可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素もしくは黒鉛製部材の表面に、溶射法を適用して直接、窒化物もしくは炭化物のセラミック溶射皮膜を形成してなる、ことを特徴とするセラミック溶射皮膜を備えた炭素製部材。

【請求項2】 セラミック溶射皮膜は、10~300 μm の膜厚を有する請求項1記載の炭素製部材。

【請求項3】 セラミック溶射皮膜は、一次粒子として0.01~1 μm になるものを3~50 μm の二次粒子として造粒した擬似粒子を溶射材料として使用したものである請求項1または2記載の炭素製部材。

【請求項4】 セラミック溶射皮膜は、その上にさらに金属および酸化物系のセラミック溶射皮膜の少なくとも1種を配位した積層構造になる請求項1、2または3記載の炭素製部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高温の不活性雰囲気もしくは真空中で使用する炭素および黒鉛製品全般について、その寿命のより一層の延長を図ろうとするものである。

【0002】 炭素および黒鉛（以下、これらを単に「炭素」という。）は、軽度で高温状態では化学的に安定しているうえ、非金属でありながら熱や電気伝導性に優れているため、化学、繊維、高分子、金属精錬あるいは窯業などの分野で広く採用されている。

【0003】 ところで、この炭素は高温の空气中で使用する炭素と酸素が反応して消耗されやすく、また、真空中では炭素製部材を構成する炭素と被熱処理体を構成する金属との間で、いわゆる浸炭反応が起きるため安定した品質を維持し難い難点があり、とくに、粉末冶金用の熱処理用部材として使用する場合には、専ら不活性ガス雰囲気中や0.1 torr以下の真空中で用いられているのが一般的であった。

【0004】 上記のような問題の解決を図る対策として、炭素製部材の表面に、酸化物系のセラミックからなる溶射皮膜を形成し、これによって熱処理雰囲気中において熱処理部材と被熱処理体との接触を防ぐ方法が提案されている。

【0005】 例えば、特開昭56-37279号公報、特開昭57-135771号公報には、いずれも炭素製部材の表面に、直接、 MgO と Al_2O_3 とのスピネル型複合酸化物を溶射被覆する方法が、また、特開昭58-37171号公報には、 ZrO_2 とスピネル構造を有する金属酸化物との複合酸化物が、さらに特開昭58-125679号公報には、 Fe 、 Ni 、 Mo 、 Cr 、 Ti 、 W のうちの少なくとも1種の金属と、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 CaO 、 ZrO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 系スピネル型複合酸化物の単体もしくは複合セラミック粉末を溶射したのち、これを700℃以上に加熱して炭素と上記金属と

【0006】 しながら、上記の従来技術を用いた炭素製部材では、被熱処理体との浸炭反応は防止できるものの、熱処理回数を重ねるにしたがって溶射皮膜に亀裂が入るとともに、これが成長して剥離するに至ることが多く、かかる皮膜の寿命に問題を残していた。

【0007】 一方、炭素製熱処理部材以外の炭素部材に対する溶射皮膜形成法としては、特開昭60-224771号公報、特開昭62-113782号公報、特開平4-69978号公報、特開平4-139084号公報あるいは特開平5-70268号公報に見られるように部材の表面に直接金属皮膜を形成したり、その上にさらに酸化物系セラミック皮膜を形成する方法が知られており、また、直接、酸化物セラミック溶射皮膜を形成する方法としては、特開昭50-55540号公報、特開昭58-37171号公報、特開昭58-64287号公報などが参照される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、これらの従来技術を熱処理用の炭素製部材に単に適用するだけでは、以下に述べるような問題があって、その目的を十分に達成することができない状況にあった。

【0009】 すなわち、

1) 炭素製部材の表面に直接、金属の皮膜を形成する場合、熱処理雰囲気中では浸炭反応が起きやすく、浸炭反応が起ころうと、金属皮膜（例えばNi等）を形成するに当たっては、熱膨張係数が大きいために皮膜が剥離しやすくなる。

2) 炭素製部材の表面に直接、酸化物系セラミック皮膜を形成する場合には、前述した炭素製熱処理部材上への被覆と同様、その寿命が短い。

【0010】 本発明の目的は、上述したような従来技術の問題を解消できる新規な炭素製部材（熱処理用）を提案することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明は、従来技術の欠点を次のような考え方で解決しようとするものである。

(1) 炭素製部材の表面に、直接、窒化物もしくは炭化物の溶射皮膜を形成することにより金属等の被熱処理体との浸炭反応を回避する。

(2) 窒化物および炭化物系のセラミック溶射皮膜の熱膨張係数は、炭素のそれに近いものが多いため良好な密着性を示し、このような皮膜を適用することによって長期間にわたって良好な状態を維持する。

(3) 窒化物および炭化物のセラミック溶射皮膜は、アンダーコートとしての機能を有しているため、必要に応じて該皮膜の上にさらに酸化物系の溶射皮膜を形成することができるので、被熱処理体の浸炭防止機能を一段と向上させる。

【0012】 すなわち、本発明は、炭素もしくは黒鉛製の部材の表面に、溶射法を適用して直接、窒化物もしくは

とする非酸化物系のセラミック溶射皮膜を備えた炭素製部材であり、該溶射皮膜は、 $10\sim 300\ \mu\text{m}$ の膜厚を有するものであるのが好ましく、また、その皮膜を形成するための溶射材料としては、 $0.01\sim 1\ \mu\text{m}$ の一次粒子を $3\sim 50\ \mu\text{m}$ の二次粒子に造粒したものをよく用いるのがとくに有利である。さらに本発明においては、上記のセラミック皮膜が単層からなっているよりもよいのは勿論、そのセラミック皮膜の上に金属および酸化物系のセラミック皮膜の少なくとも1層を配置した積層構造（非酸化物系セラミック皮膜+金属皮膜、非酸化物系セラミック皮膜+酸化物系セラミック皮膜、あるいは非酸化物系セラミック皮膜+金属皮膜+酸化物系セラミック皮膜など種々の1層以上の組み合わせを含む）であってもよい。

【0013】

【作用】本発明に適合する窒化物および炭化物のセラミック溶射皮膜は、 $0.01\sim 1\ \mu\text{m}$ の一次粒子を $3\sim 50\ \mu\text{m}$ の二次粒子に造粒して微細粒子としたもの（溶射材料）を用いるが、このような溶射材料を使用することによって、プラズマ溶射法にて炭素製部材に良好な溶射皮膜を形成することができる。

【0014】窒化物のセラミック溶射皮膜は、 1000°C 以上の高温中であっても、不活性ガス中や真空中であれば安定に存在するため、浸炭防止作用をも発揮する。また、炭化物のセラミック溶射皮膜も高温で安定であり、本発明ではとくに被熱処理体に含まれている金属の炭素との化学的親和力が同等あるいはそれより銀和力の大きい金属炭化物の皮膜を形成するため、熱処理雰囲気中における浸炭反応を完全に防止できる。

【0015】一般に、窒化物および炭化物は、以下に示すように高融点であるとともに、大気中で溶射すると酸化されたり分解されるため、たとえ皮膜を形成することができたとしても多孔隙であるうえ、母材との密着性に乏しい欠点がある。このため、従来は、窒化物100%の溶射材料は市販されておらず、また、たとえ市販されていたとしても必ずバインダーとして金属成分を混合させたいわゆるサーメット状態としているのが普通であり、炭化物においてはとくにこの傾向が顕著である。

【0016】そして、サーメットとして混合される金属成分が $5\sim 50\text{wt}\%$ にも達しているような市販の溶射材料では、窒化物、炭化物が保有している機能を十分発揮させることができない。

【0017】窒化物の融点

TiN : $2900\sim 3220^\circ\text{C}$, VN : $2050\sim 2360^\circ\text{C}$, NbN : 2050°C , TaN : $2980\sim 3369^\circ\text{C}$, HfN : $3306\sim 3307^\circ\text{C}$, Si

N : 1900°C

CrN : 1590°C

炭化物の融点

TiC : $3180\sim 3250^\circ\text{C}$, ZrC : $3175\sim 3540^\circ\text{C}$, HfC : $3845\sim$

3899°C , WC : $2810\sim 2966^\circ\text{C}$, TaC : $3740\sim 3880^\circ\text{C}$, Nb

$^\circ\text{C}$, SiC : $2200\sim 2700^\circ\text{C}$, Cr₃C₂ : 1995°C , Cr₇C₃ : 1782°C

【0018】本発明において使用する窒化物あるいは炭化物の溶射材料は、一次粒子径が $0.01\sim 1\ \mu\text{m}$ 程度になるものを有機質バインダー（例えばポリビニルアルコール）を用いて $3\sim 50\ \mu\text{m}$ の二次粒子に造粒した、所謂擬似粒子を使用するが、その理由は、このようにして造粒した擬似粒子は、高温のプラズマフレームで、粒子の外側を構成する微粒子が酸化したり分解しても、その内部の微粒子は、プラズマフレームとの直接的な接触がない（ただし、プラズマフレームからの熱が伝達されて軟化はする）ため、酸化や分解が抑制されることとなり、この状態で被溶射体に衝突させることによって緻密で良好な密着性を有する皮膜を形成することができるからである。

【0019】ちなみに、粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の一次粒子をそのままの状態で使用した場合には粒子同士が相互に凝集して局部的に粗大化し、流動性が消失するため、溶射ガンへの供給が不安定になるうえ、プラズマフレーム中へ投入できたとしても直に分解したり周囲に飛散するため成膜することができない。また、一次粒子が $3\sim 50\ \mu\text{m}$ 径の溶射材料を用いる場合には、粒子の中央部の軟化現象が得られ難いため良好な皮膜を形成することはできず、また、窒化物や炭化物は非常に硬質であるため、被溶射体を傷つけやすいため、プラズマでの溶射は、この場合には実用的な皮膜は形成することはできない。

【0020】次に、炭化物セラミック溶射皮膜の選定理由について説明する。金属と炭素との化学的親和力の順は、概略次のとおりである。

Nb > Ti > V > W > Mo > Cr > Mn > Fe > Ni > Co > Si (社) 日本金属学会編 金属便覧 678 頁、昭和46年6月25日発行参照)

すなわち、粉末冶金鉄を高温で熱処理する際、鉄より炭素との化学的親和力の大きい金属の炭化物（例えばCr₃C₂、MoC、WC、VC、TiC、NbC）などの皮膜を炭素製部材の表面に形成しておけば、たとえ、焼結部材がこれらの炭化物と接触していても浸炭現象は起こらないことになる。

【0021】また、鉄-クロム合金結晶を熱処理する場合には、クロムより炭素との化学的親和力の大きい炭化物（Mo、V、Ti、Nbの各炭化物）の皮膜を形成しておけば、鉄-クロム合金結晶に対する浸炭現象は防ぐことができる。

【0022】以上のように、本発明では被熱処理体を構成する金属より炭素との化学的親和力の大きい金属炭化物の皮膜を形成することによって浸炭現象を回避するものである。

【0023】本発明に適合する溶射皮膜は、その膜厚が $10\ \mu\text{m}$ 未満では炭素製部材に起因する浸炭反応を完全に防止することができず、一方 $300\ \mu\text{m}$ を超えるような場

るため経済的に不利となるので、10~300 μm 程度とするのがよい。

【0024】また、本発明において使用できる非酸化物系セラミックスとしては、具体的に以下に示すようなものが適しており、これらを単体または混合複合化して皮膜を形成することもできる。

窒化物: TiN, VN, NbN, HfN, Si_3N_4 , Cr_3N , ZrN, BN, AlN

炭化物: TiC, ZrC, HfC, VC, TaC, NbC, WC, B_4C , SiC, Cr_3C_2 , Cr_7C_3

【0025】本発明においては、プラズマ溶射法および減圧プラズマ溶射法が最適であるが、可燃性ガスの燃焼炎を用いても融点の比較的低い化合物、例えばVN, Cr_3N , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 などは膜質が多少劣るものの成膜は可能であり、プラズマ溶射法のみに限定されるものではない。

【0026】

【実施例】

実施例1

幅50mm、厚さ10mm、長さ100mmになる炭素焼結板(炭素製部材)を用意して、この板の表面に大気プラズマ溶射法によって皮膜厚さが80 μm になる下記に示すような構成になる皮膜を形成したのち、加熱-冷却の繰返し試験を行って、かかる板の耐熱衝撃性を調査した。

* 【0027】供試溶射皮膜

(1)本発明の溶射皮膜

窒化物: TiN, ZrN

炭化物: NbC, TiC, Cr_3C_2

溶射材料は、0.01~1 μm の一次粒子を3~30 μm の二次粒子に造粒した造粒粉を用いた。

(2)比較例の溶射皮膜

①アングコート Ta(80 μm) / トップコート 8% Y_2O_3 ・ZrO₂(100 μm)

10 ②アングコート Mo(80 μm) / トップコート 8% Y_2O_3 ・ZrO₂(100 μm)

③アングコート Nb(80 μm) / トップコート Al₂O₃(100 μm)

④ 8% Y_2O_3 ・ZrO₂(150 μm)

⑤ Al₂O₃(150 μm)

⑥ MgAl₂O₄(150 μm)

(3)試験条件

真空中(0.1 torr)で1200℃、1時間加熱し、その後600℃まで真空炉内で降温、その後空气中で200℃となるまで冷却しこの操作を熱衝撃回数1回として最高15回まで繰り返した。表1に熱衝撃試験の結果を示す。

【0028】

* 【表1】

No	溶射皮膜(構成)	皮膜が剥離する までの回数(x)	アングコート金属の変化	備考
	(アングコート/トップコート)			
1	TiN	12 回	—	適合例
2	ZrN	10 回	—	
3	NbC	15 回以上	—	
4	TiC	15 回以上	—	
5	Cr_3C_2	15 回以上	—	比較例
6	Ta / 8% Y_2O_3 ・ZrO ₂	2 回	浸炭現象有り	
7	Mo / 8% Y_2O_3 ・ZrO ₂	2 回	浸炭現象有り	
8	Nb / Al ₂ O ₃	1 回	浸炭現象あり	
9	8 % Y_2O_3 ・ZrO ₂	2 回	—	
10	Al ₂ O ₃	1 回	—	
11	MgAl ₂ O ₄	3 回	—	

(a) 外観観察によって皮膜の剥離面積が全体の10%以上に達したときの回数

【0029】この調査において、比較例の皮膜(試験片No. 6~12)は1~3回の加熱-冷却の繰返しによって皮膜に大小様々な亀裂が発生し、皮膜そのものがアングコートから、あるいはアングコートとともに炭素焼結板から剥離した。これに対して本発明で規定する要件を満たすもの(試験片No. 1, 2)は10~12回の試験に耐え、炭化物の皮膜(試験片No. 3~5)は15回の加熱

の、皮膜の剥離はなく、優れた耐熱衝撃性能が認められた。

【0030】なお、金属をアングコートとした試験片No. 6~8では、炭素焼結板とアングコート金属が反応し金属側に明瞭な浸炭現象が認められ、この部分から皮膜が剥離していることも認められた。

【0031】実施例2

溶射皮膜を有する炭素焼結板を用い、鉄、鉄-クロム合金 (Fe-30%Cr)、タングステンカーバイド-コバルトの粉末加圧成形部材 (直径20mm、長さ20mmの円柱) をそれぞれ0.1 torrの真空中で1300℃、10時間の加熱を行い、その後、粉末加圧成形部材を切断して浸炭現象の有無を調査した。また、比較のため、皮膜を形成していない*

* 炭素焼結板および酸化物系のセラミックス溶射皮膜を形成した炭素焼結板を用いて同様の調査を行った。表2にその結果を比較して示す。

【0032】

【表2】

No.	溶射皮膜	浸炭反応の有無			備考
		鉄	鉄-クロム合金	WC-Co	
1	TiN	無	無	無	適合例
2	ZrN	無	無	無	
3	NbC	無	無	無	
4	TiC	無	無	無	
5	Cr ₃ C ₂	無	無	無	
6	8%Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	有	有	有	比較例
7	Al ₂ O ₃	有	有	有	
8	MgAl ₂ O ₄	有	無	無	
9	皮膜なし	顯著	顯著	顯著	

【0033】この調査においては、皮膜を有しない炭素焼結板の上で熱処理した加圧成形部材は、すべてのものに顕著な浸炭現象が認められた (試験No. 9)。また、酸化物系セラミック皮膜を形成した炭素焼結板の上で熱処理した場合には、8%Y₂O₃-ZrO₂ (試験No. 6)、Al₂O₃ (No. 7) では皮膜に大小様々な亀裂が発生するとともに局部的に剥離し、加熱成形部材に浸炭現象が認められた。ただ、MgAl₂O₄ 皮膜の場合、鉄の加圧成形部材にのみ浸炭現象が認められたものの、鉄-クロム合金、WC-Coには認められなかった。この原因は本皮膜は僅かな亀裂の発生は認められるものの、全体としては比較的良好な状態を維持していたためと考えられる。

【0034】このように、比較例のなかにおいてもMgAl₂O₄ 皮膜の耐浸炭性は比較的良好であったが、実施例1の結果から明らかなように、本皮膜は熱処理回数が3回以上になると皮膜が剥離する欠点があり、従って長期にわたって耐浸炭性は期待できない。

【0035】これに対して、本発明の非酸化物系のセラミック皮膜を形成した炭素焼結板で熱処理した加圧成形部材はすべての材質に浸炭反応は認められず良好な焼結と熱処理効果が認められた。

【0036】実施例3

実施例1と同じサイズになる炭素焼結板を母材として、この表面に非酸化物系のセラミック溶射皮膜を形成し、その上にさらに金属および酸化物系のセラミックス皮膜

を順次形成した後、真空中で加熱-冷却を繰り返すことによって熱衝撃を与え、非酸化物系のセラミック溶射皮膜のアンダコートとしての機能を調査した。

【0037】供試溶射皮膜の構造

(1) アンダコート TiN / ミドルコート Ta / トップコート 8%Y₂O₃-ZrO₂(2) アンダコート ZrN / ミドルコート Nb / トップコート Al₂O₃(3) アンダコート NbC / ミドルコート W / トップコート MgAl₂O₄(4) アンダコート TiC / トップコート 8%Y₂O₃-ZrO₂(5) アンダコート Cr₃C₂ / MgAl₂O₄

【0038】アンダコートの溶射皮膜(1)~(5)の厚さは、すべて50μmとし、その上のミドルコートは50μm、トップコート100μmとし、このうち、アンダコートは、0.01~1μmの一次粒子になるものを10~50μmの二次粒子に造粒した造粒粉を用いた。

【0039】試験条件

0.1 torrの真空中で1300℃、6時間保持した後、炉中で400℃まで冷却し、その後真空中で100℃まで放冷する操作を1サイクルとして、加熱-冷却による熱衝撃試験を行った。表3にその結果を示す。

【0040】

【表3】

No	溶 射 皮 膜	皮膜が剝離する までの回数	ミドルコート金属 の変化	備 考
	アンダコート/バンプ/トップ			
1	TiN/Ta/8% Y_2O_3 -ZrO ₂	7 回	浸炭なし	適 合 例
2	ZrN/Nb/Al ₂ O ₃	4 回	浸炭なし	
3	NbC/W/MgAl ₂ O ₃	10 回	浸炭なし	
4	TiC/8% Y_2O_3 -ZrO ₂	7 回	—	
5	Cr ₂ C ₃ /MgAl ₂ O ₃	10 回	—	

【0041】表3において、非酸化物系のセラミック溶射皮膜をアンダコートとしたものは、その上に金属あるいは酸化物系セラミック皮膜を形成した場合にこれらの皮膜の耐熱衝撃性が改善する傾向にあり（表1の比較例参照）、いずれの皮膜についても剝離するまでの加熱—冷却繰り返し回数を延ばすことが可能であることが確かめられた。また、非酸化物系のセラミック溶射皮膜の上に形成したミドルコートとしての金属皮膜には浸炭現象は全く認められなかった。

【0042】以上の結果から、非酸化物系のセラミック溶射皮膜は炭素焼結板に対するアンダコート皮膜としての機能を有することも確認できた。

【0043】

【発明の効果】かくして本発明によれば、炭素製部材の長寿命化が可能であり、鉄、鉄—クロム合金、NC—Coなどの各種粉体加圧形成部材の熱処理工程における浸炭反応を長期間にわたって防止することができる。